

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-337949

(43)Date of publication of application : 10.12.1999

(51)Int.Cl.

G02F 1/1339
B32B 27/30
G02B 5/20
G02F 1/1335
G03F 7/004
G03F 7/033

(21)Application number : 10-147860

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.05.1998

(72)Inventor : FURUBAYASHI HIROMI
YAMAZAKI HIROSHI
SAITO MANABU
TANIGAWA TADAHIRO

(54) PHOTSENSITIVE FILM FOR FORMING COLORED RESIN SPACER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive film forming colored resin spacers which can easily form spacers having uniform film thickness and being excellent in mechanical strength, has no display unevenness owing to film thickness dispersion and can improve panel action reliability.

SOLUTION: In the photosensitive film for forming colored resin spacers which is constituted by successively laminating (a) a base film, (b) a photosensitive resin layer having 3 to 10 μm film thickness and (c) a protective film in this order and can be developed by an alkali aq. soln., (b) the photosensitive resin layer contains (A) a high polymer compound having ethylenic unsaturated groups, (B) a photopolymerizable compound having at least two ethylenic unsaturated groups, (C) a photopolymerization initiator, (D) a black pigment and (E) a thermosetting resin.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-337949

(43)公開日 平成11年(1999)12月10日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
G 0 2 F 1/1339	5 0 0	G 0 2 F 1/1339 5 0 0
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30 Z
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20 1 0 1
G 0 2 F 1/1335	5 0 0	G 0 2 F 1/1335 5 0 0
G 0 3 F 7/004	5 1 2	G 0 3 F 7/004 5 1 2
審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願平10-147860	(71)出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22)出願日	平成10年(1998)5月28日	(72)発明者	古林 寛巳 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内
		(72)発明者	山崎 宏 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内
		(72)発明者	斎藤 学 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内
		(74)代理人	弁理士 若林 邦彦
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 着色樹脂スペーサ形成用感光性フィルム

(57)【要約】

【課題】 膜厚の均一な機械的強度の優れたスペーサを容易に形成でき、膜厚ばらつきによる表示むらがなく、パネル動作信頼性を向上することができる着色樹脂スペーサ形成用感光性フィルムを提供する。

【解決手段】 (a) 支持体フィルム (b) 膜厚3～10 μmの感光性樹脂層及び (c) 保護フィルムの順に積層されてなる感光性フィルムにおいて、(b) 感光性樹脂層が、(A) エチレン性不飽和基を有する高分子化合物、(B) 少なくとも2個のエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物、(C) 光重合開始剤、(D) 黒色顔料並びに (E) 熱硬化性樹脂を含有しアルカリ水溶液で現像可能である着色樹脂スペーサ形成用感光性フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 支持体フィルム (b) 膜厚3～10 μm の感光性樹脂層及び (c) 保護フィルムの順に積層されてなる感光性フィルムにおいて、(b) 感光性樹脂層が、(A) エチレン性不飽和基を有する高分子化合物、(B) 少なくとも2個のエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物、(C) 光重合開始剤、(D) 黒色顔料並びに (E) 熱硬化性樹脂を含有しアルカリ水溶液で現像可能である着色樹脂スペーサ形成用感光性フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、着色樹脂スペーサ形成用感光性フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】液晶テレビ、液晶カラー表示のコンピューターなどが実用化されているが、これらの液晶表示装置は、透明電極を設けたガラス等の透明な基板を3～10 μm 程度の間隔をもうけて、その間に液晶物質を封入し、電極間の印加した電圧により液晶物質を配向しその濃淡により表示する仕組みになっている。前記基板の間隔は正確に保持しないと液晶層の厚さに差が発生し、色むらやコントラスト異常になる。したがって、前記基板の間隔を正確に保持するため、スペーサと称される3～10 μm のガラスまたは合成樹脂からなるビーズ粒子を散布させている。

【0003】このスペーサを均一に散布させることは、かなり困難で、色むらのない表示装置を得る歩留まりの低下をまねいている。そこで、特開平4-223443号公報等に示されるように分散、投入にさまざまな工夫がらされている。これらの根本的な解決法として、カラーフィルタの着色パターンの間にブラックマトリックスを厚くし、スペーサとする方法(特開昭63-237032号公報、特開平3-184022号公報、特開平4-122914号公報等)が提案されているが、ブラックマトリックスを塗布することにより形成するため、厚さ制御が困難となっている。また、着色パターンを重ねることにより、厚さを確保しスペーサとすることも考えられている(特開昭63-82405号公報)がやはり塗布により行われるため、膜厚管理が困難である。

【0004】また、着色パターンを作製する際に、ブラックマトリックス上にも着色パターンを塗布法により形成しスペーサとすることも提案されている(特開昭63-237032号公報)が、前述と同様に均一な膜厚を得ることが困難である。さらに、前記の公報及び特開平7-325298号公報に記載される内容の樹脂ではブラックマトリックス及び着色パターン樹脂は機械的強度が不足しているため、液晶封入後に十分な強度がないことが問題になっている。一方、従来から考案されているビーズ分散及びフィルム法によるスペーサでは強度など

の特性は十分であるが、パネルの動作信頼性が不足していることが問題になっている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】請求項1記載の発明は、膜厚の均一な機械的強度の優れたスペーサを容易に形成でき、膜厚ばらつきによる表示むらがなく、パネル動作信頼性を向上することができる着色樹脂スペーサ形成用感光性フィルムを提供するものである。

【0006】

10 【課題を解決するための手段】本発明は、(a) 支持体フィルム (b) 膜厚3～10 μm の感光性樹脂層及び (c) 保護フィルムの順に積層されてなる感光性フィルムにおいて、(b) 感光性樹脂層が、(A) エチレン性不飽和基を有する高分子化合物、(B) 少なくとも2個のエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物、(C) 光重合開始剤、(D) 黒色顔料並びに (E) 熱硬化性樹脂を含有しアルカリ水溶液で現像可能である着色樹脂スペーサ形成用感光性フィルムに関する。

【0007】

20 【発明の実施の形態】本発明における着色樹脂スペーサ形成用感光性フィルムに使用される支持体フィルム及び保護フィルムには特に制限なく公知のフィルムを使用できるが、例えば、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン等からなる厚さ5～100 μm の重合体フィルムが用いられる。

30 【0008】本発明における着色樹脂スペーサ形成用感光性フィルムの感光性樹脂層は、(A) カルボキシル基及び不飽和二重結合を有する高分子化合物、(B) 少なくとも2個のエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物、(C) 光重合開始剤 (D) 黒色顔料及び (E) 熱硬化性樹脂を必須成分として含有する。

【0009】上記 (A) エチレン性不飽和基を有する高分子化合物の有するエチレン性不飽和基としては、アクリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、シンナモイル基等の炭素、炭素二重結合を有する基が挙げられる。

40 【0010】(A) エチレン性不飽和基を有する高分子化合物は、例えば、(i) スチレン系単量体と(ii) アクリル系単量体と(iii) グリシジル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、イソシアナト基等の官能基を有する単量体とを共重合してなるスチレン/アクリル系プレポリマーに、(iv) 前記官能基と反応可能な官能基及び光重合性不飽和基を有する単量体を反応させて側鎖に光重合性不飽和基を導入したポリマーであり、このポリマーの好ましい態様として、(i) スチレン系単量体5～40重量%、(ii) アクリル系単量体10～70重量%、(iii) 官能基を有するアクリル系単量体25～45重量%を共重合してなるスチレン/アクリル系プレポリマー100重量部に (v) プレポリマーの官能基と反応可能な官能基及び光重合性不飽和基を有する単量体

5～45重量部を反応させて側鎖に光重合性不飽和基を導入したポリマーが挙げられる。

【0011】上記(i) スチレン系単量体としては、例えば、 α -メチルスチレン、スチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレンなどがあるが、入手容易性の点から、スチレン及びp-メチルスチレンが好ましい。これらのスチレン系単量体は、単独又は2種以上を組み合わせて用られる。

【0012】上記(ii) アクリル系単量体としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、iso-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の炭素数1～8のアルキル基を有するアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、iso-プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等の炭素数1～8のアルキル基を有するメタクリレートなどが挙げられ、これらのアクリル系単量体は、単独又は2種以上を組み合わせて用られる。入手容易性、廉価性の点からメチルメタクリレート、エチルアクリレートが好ましい。

【0013】上記(iii) グリシジル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、イソシアナト基等の官能基を有する単量体としては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-イソシアナトエチルアクリレート、2-イソシアナトエチルメタクリレート等が挙げられ、これらは、単独又は2種以上を組み合わせて用られる。入手容易性、廉価性の点からアクリル酸、メタクリル酸が好ましい。

【0014】上記(iv) プレポリマーの官能基と反応可能な官能基及び光重合性不飽和基を有する単量体において光重合性不飽和基としては、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基等が挙げられる。この(v) プレポリマーの官能基と反応可能な官能基及び光重合性不飽和基を有する単量体の具体的な化合物としては、上記(iii) グリシジル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、イソシアナト基等の官能基を有するアクリル系単量体で例示した化合物と同じものが挙げられる。入手容易性、廉価性の点からグリシジルメタクリレートが好ましい。

【0015】(A)成分の樹脂の重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフで測定し標準ポリスチレン換算したもの)は、塗工性、耐熱性の点から20,000～300,000であることが好ましい。

【0016】本発明の感光性樹脂組成物にアルカリ現像性を付与するためには(A)成分の樹脂の酸価(mgKOH/

g)を90～140とすることが好ましい。また、耐熱性の点から(A)成分のエチレン性不飽和基濃度は、0.5～3.0ミリモル/gとすることが好ましい。

【0017】(A)成分の配合量は(A)成分と(B)成分の総量100重量部に対して好ましくは40～75重量部である。この配合量が40重量部未満では塗膜性が不十分となり、70重量部を越えると硬化物の膜特性が低下する傾向がある。

【0018】(B)少なくとも2個のエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物としては、例えば、多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物(ポリエチレングリコールジアクリレート(エチレン基の数が2～14のもの)、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート(プロピレン基の数が2～14のもの)、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等)、グリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物(トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリアクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジアクリレート等)、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物のジアクリレート(2,2'-ビス[4-(メタクリロキシジエトキシ)フェニル]プロパン、2,2'-ビス[4-(メタクリロキシペンタエトキシ)フェニル]プロパン等)、ジイソシアナートとジアルコールとアクリル酸ヒドロキシモノエステルとを反応させて得られるウレタンジアクリレート化合物などが挙げられる。これらのモノマーは、単独で又は2種類以上を組み合わせて用いられる。

【0019】(B)成分の配合量は(A)成分と(B)成分の総量100重量部に対して好ましくは15～60重量部である。この配合量が15重量部未満では光感度が不十分で硬化物の膜特性が低下し、60重量部を越えると塗膜性が不十分となる傾向がある。

【0020】本発明に用いられる(C)光重合開始剤としては、例えば、芳香族ケトン(ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン等)、アルキルアミノ安息香酸誘導体(ジメチルアミノ安息香エチル、ジメチルアミノ安息香エチル等)、アントラキノン誘導体(2-エチルアントラキノン、フェナントラキノン等)、チオキサントン誘導体(チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン等)、ベンゾイン誘導体(ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン

等)、ベンジル誘導体(ベンジル、ベンジルジメチルケタール等)、2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体(2-(*o*-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*o*-クロロフェニル)-4,5-ジ(*m*-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(*o*-フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*o*-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*p*-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2,4-ジ(*p*-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体、2-(2,4-ジメトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*p*-メチルメルカプトフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体等)、アクリジン誘導体(9-フェニルアクリジン、1,7-ビス(9,9'-アクリジニル)ヘプタン等)、モルフォリノ基含有化合物(2-メチルー[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1等)などが挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0021】(C)成分の使用量は、(A)及び(B)成分の総量100重量部に対して、0.1~10重量部とすることが好ましい。この使用量が0.1重量部未満では、光感度が低い傾向がある。また、10重量部を超えると、耐熱性が低下する傾向がある。

【0022】(D)成分の黒色顔料としては、例えば、カーボンブラックが挙げられる。顔料粒径は、0.03~0.8 μ mであることが好ましく、0.03 μ m未満では液晶封入後にスペーサから黒色顔料が流出する傾向があり、また0.8 μ mを超えるとスペーサを形成時にギザツキが発生する共に脆くなり、パネル作製時に微小な欠けとなり、パネルの透明度が低下する問題が発生する傾向がある。顔料粒径は0.05~0.5 μ mであることがより好ましい。本発明においてはこの(D)成分の使用により形成されるスペーサを黒色とすることにより、液晶表示装置において、その駆動回路への所望しないフォトン侵入をブロックでき、液晶表示装置の誤動作(パネル誤動作)をほぼ完全に抑制することができる。

【0023】(D)成分の配合量は(A)成分と(B)成分の総量100重量部に対して10~40重量部とすることが好ましい。この配合量が10重量部未満では着色が不十分となる傾向がある。40重量部を超えると硬化後のレジストが脆くなる傾向がある。

【0024】本発明における(E)熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ヘキサメトキシメチルメラミン等のメラミン樹脂などが挙げられる。(E)成分の配合量は(A)成分と(B)成分の総量100重量部に対して5~20重量部とすることが

好ましい。この配合量が5重量部未満では耐熱性、密着性当が不十分となる傾向がある。20重量部を超えると保存安定性、現像性が低下する傾向がある。

【0025】感光性樹脂層には、染料、発色剤、可塑剤、顔料、難燃剤、熱重合禁止剤、密着性付与剤等を必要に応じ(A)及び(B)成分の総量100重量部に対して、0.1~15重量部程度含有させてもよい。

【0026】本発明の感光性樹脂組成物は、前記各成分を溶解する溶剤、例えば、トルエン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、クロロホルム、塩化メチレン、メチルアルコール、エチルアルコール等を含有してもよい。溶剤を使用する場合、その使用量は、溶液の固形分が5~95重量%となるような量とすることが塗布性、作業性の点から好ましい。

【0027】本発明の着色樹脂スペーサ形成用感光性フィルムは、支持体フィルム上に前記各成分を溶剤に溶解した溶液をロールコート、コンマコート、グラビアコート、マイクログラビアコート、エアナイフコート、ダイコート、スロットダイコート、バーコートなどで塗布し乾燥後、保護フィルムを積層し製造できる。

【0028】着色樹脂スペーサ形成用感光性フィルムの(b)感光性樹脂層は3~10 μ mとされる。膜厚が3 μ m以下では塗膜性が不十分となり、抜けすじ及び膜厚むらが発生する。10 μ mを超えると解像度が低下する。

【0029】本発明の着色樹脂スペーサ形成用感光性フィルム感光性フィルムを用いたスペーサは次のようにして製造される。まず、ガラス板等の上に必要に応じてブラックマトリクス、カラー画素等が形成された基板を加熱(70~150℃、3~15分間)した後または加熱なしで、その基板の上に感光性フィルムの保護フィルムを剥がしながら感光性樹脂層をラミネート(貼合わせ)し、感光性樹脂層の表面の支持体フィルムを剥離せずまたは剥離した後、感光性樹脂層上に所定パターンネガマスクを乗せて露光される。この際、感光性樹脂層と上記ネガマスクとは、接触、非接触いずれの状態でもよい。次いで未露光部分が現像液で現像除去され、さらに、必要に応じて150~200℃で15~45分程度アフターバークする。露光工程において支持体フィルムを剥離しない方式と、剥離する方式のいずれの方法を用いてもよいが、特にパターンのライン精度を向上させるには後者の方法を用いることが好ましい。

【0030】ラミネート工程は、ホットロールと呼ばれる加熱可能なロール又はヒートシューと呼ばれる加熱用のジャケットとラミネートロールと呼ばれるロールにより、感光性樹脂層を加熱し軟化しながら行う。露光工程は、接触又は非接触型のものを用いて行う。ランプとしては、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドラン

プ、キセノンランプ等が挙げられる。この際使用する露光機は散乱光線露光機、平行光線露光機、プロキシミティ露光機、ステッパー、レーザー露光等が挙げられる。さらに、アフターベークはバッチ式または連続式いずれの乾燥機等の熱源によりおこなわれ、また、IR炉等を用いることができる。上記これらの工法においてラミネート後、露光後、現像後に、薬液処理及び電気的処理の工法が必要に応じて加わっても行ってもよい。

【0031】現像方法は、ディップ法、スプレー法等があげられ、高解像度化には高圧スプレー法が最適である。現像液は、例えば、0.05～1.5重量%の炭酸ナトリウム水溶液または0.05～1.0%の水酸化カリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化トリメチロールアンモニウム水溶液等を用いることができる。特に、0.1～0.5重量%の炭酸ナトリウムを用いると解像度、密着性が良好となる。

【0032】

【実施例】次に、本発明を実施例により説明する。

実施例

支持体フィルム（ポリエステルフィルム）上に下記表1 20
に示す感光性樹脂層用溶液をコンマコートで塗布し、8
0℃の熱風対流式乾燥機で5分間乾燥し、所定膜厚（6
μm）を得た。さらに保護フィルム（ポリエチレンフイ*

表 1

成分	材 料	配 合 量
(A)	エチレン性不飽和基を有する高分子化合物 ^(*)1)	60重量部
(B)	2, 2'-ビス〔4-(メタクリロキシベンタエトキシ)フェニル〕プロパン	10重量部
	ウレタンジアクリレート ^(*)2)	15重量部
	ヘプタプロピレングリコールジアクリレート	15重量部
(C)	4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン	3重量部
	1, 7-ビス(9, 9'-アクリジニル)ヘプタン	2重量部
(D)	カーボンブラック(山陽色素(株)製)	30重量部
(E)	ヘキサメトキシメチルメラミン	10重量部
溶剤	プロピレングリコールモノメチルエーテル	550重量部

【0035】表1中、(*)1)及び(*)2)は、下記に示すものである。

(*)1) スチレン/アクリル酸/アクリル酸エチル/メタ 40
クリル酸メチル(重量比30/21/5/44)共重合
体100重量部にグリシジルメタクリレート11重量部
を付加し側鎖光重合性不飽和基としてメタクリロイル基
を導入したポリマ:重量平均分子量は40,000

(*)2) トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート/シ

*ルム)を張り合わせ着色樹脂スぺーサ形成用感光性フ
ィルムを得た。この感光性フィルムを、保護フィルムを剥
がしながら、ブラックマトリクス付きガラス板上に赤、
青及び緑の画素が形成されさらにその上全面に樹脂オー
バーコート層が形成された基板上に、感光性樹脂層側を
向けて、ラミネーターでロール温度110℃、ロール圧
6×10⁵Pa、速度5.0m/分でラミネートした。次
いで、ポリエステルフィルムフィルムを除去し、所定の
パターンのネガマスクを通してプロキシミティ露光機
(日立電子エンジニアリング(株)製)で80mJ/cm²で露
光した後、0.15重量%の炭酸ナトリウム水溶液(2
3℃)で20秒スプレー現像して未露光部を現像除去
し、黒色パターンの形成された基板を得た。

【0033】黒色パターンは、所定の形状、優れた機械
特性(硬度)を有して均一に形成されており、この黒色
パターンの形成された基板を使用して組み立てた液晶表
示装置は、誤動作することなく、また、色むらやコント
ラストの不均一がなく優れた表示特性を有していた。ま
た、液晶表示装置において前記黒色パターンは、封入さ
れた液晶に浸漬されたが、ひび割れ等の異常を生じない
ことが確認された。

【0034】

【表1】

クロヘキサンジメタノール/2-ヒドロキシエチルアク
リレート(2/1/2モル比)反応物

【0036】

【発明の効果】請求項1記載の着色樹脂スぺーサ形成用
感光性フィルムは、膜厚の均一な機械的強度の優れたス
ぺーサを容易に形成でき、膜厚ばらつきによる表示むら
がなく、パネル動作信頼性を向上することができるもの
である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
G 0 3 F	7/033	G 0 3 F 7/033

(72) 発明者 谷川 直裕
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社山崎工場内